

Die Untersuchung des katalytischen
Methylformiatzerfalls im Hinblick auf
seine Verwendbarkeit als Testreaktion

von

HELMUT KNOZINGER

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die Untersuchung des katalytischen
Methylformiatzerfalls im Hinblick
auf seine Verwendbarkeit als
Testreaktion

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Helmut Knözinger
aus
München
Juli 1961



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. SCHWAB
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. FAESSLER

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1961

In Dankbarkeit

meinen lieben Eltern

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München in der Zeit von Januar 1959 bis März 1961 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. Schwab,

schulde ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen, und für sein stetes Interesse aufrichtigen Dank.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Dr. J. Block, der mir im ersten Teil dieser Arbeit stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Wertvolle Gedanken und Anregungen habe ich aus Diskussionen mit Herrn Dr. H. Noller, Herrn Dr. H. Kral und Herrn Dr. G. Zundel gewonnen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Der apparative Aufbau	3
1. Der Gaschromatograph	3
2. Die quasistatische Umlaufapparatur	4
Uebergang zu Strömungssystem	6
3. Die Strömungsapparatur	8
Reaktor	8
Strömungsmesser	9
Heizung und Temperaturmessung	9
Temperaturbäder	10
III. Die Substrate und die Herstellung der Katalysatoren	10
1. Die Substrate	10
2. Die Trägergase	10
3. Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren	10
Wahl der Katalysatoren und Primärreaktion	11
Herstellung der Katalysatoren	12
Gitterstruktur der Katalysatoren	13
Elektronenstruktur der Katalysatoren	14
Theorie von Mott und Jones	15
Theorie von Pauling	16
Palladium/Gold - Legierungsreihe	18
IV. Meßergebnisse	21
1. Experimentelles	21
Reaktionsbedingungen	21
Die Auswertung der Chromatogramme	22
Vorbehandlung der Katalysatoren	22
2. Messung der Reaktionsordnung	24
Die Damköhlergleichung	24
Anwendung auf den HCOOCH_3 -Zerfall	24
"Negative" Reaktionsordnung bei HCOOCH_3	26
3. Messung der Aktivierungsenergie	27
Aktivierungsenergie und Strömungsgeschwindigkeit	27
Die Arrheniusgleichung	28
Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung	28
Zusammenstellung der Aktivierungsenergien	29
V. Diskussion der Ergebnisse	34
Vergleich von HCOOCH_3 -Zerfall und HCOOH -Zerfall	34
Aktivierungsenergie und d-Charakter nach Pauling	35

II

	Seite
HCOOH-Zerfall nach Eley und Luetio und p-H ₂ -Umwandlung nach Couper und Eley	36
HCOOCH ₃ -Zerfall an Palladium/Gold	37
HCOOH-Zerfall an Palladium/Gold	40
Wasserstofflöslichkeit in Palladium/Gold und Aktivierungsenergie	42
Deutung der Aktivierungsenergien für HCOOCH ₃ - Zerfall und HCOOH-Zerfall an Palladium/Gold	43
HCOOCH ₃ -Zerfall als Testreaktion	44
Kritik an den Vorstellungen Sachtlers über den HCOOCH ₃ -Zerfall	45
VI. Zusammenfassung	49
Literaturverzeichnis	50

I. Einleitung und Problemstellung:

Seit der ersten Beobachtung von damals geheimnisvollen katalytischen Prozessen hat die heterogene Katalyse besonders in der Technik eine weitreichende Bedeutung gewonnen, mit der die Katalyseforschung vor allem bei dem Versuch die Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen zu ergründen, nicht Schritt halten konnte. Erst in den letzten Jahrzehnten erhielt durch die Fortschritte auf den Gebieten der Festkörperphysik und Quantenmechanik auch die Theorie der heterogenen Katalyse neue Impulse. So trug in besonderem Maße die Erkenntnis der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem katalytisch wirksamen Festkörper und den an der Reaktion beteiligten Molekeln durch G.-M. SCHWAB (1) zum Verständnis heterogen katalysierter Reaktionen bei. Heute ist diese elektronische Wechselwirkung allgemein unter der Bezeichnung "elektronischer Faktor" bekannt. Die ersten Untersuchungen in dieser Richtung wurden an Hume - Rothery - Legierungen durchgeführt. Es zeigte sich aber schon bald, daß auch die Ubergangsmetalle und ihre Legierungsreihen (2, 3) sowie Halbleiter (4) Zusammenhänge zwischen ihrer Elektronenstruktur und der katalytischen Wirkung aufweisen. Man kam so zur Definition von Donator - und Akzeptorreaktionen, je nach dem man eine Elektronenverschiebung in Richtung des Katalysators oder in Richtung des Chemisorbats fordern mußte. Diese Elektronenverschiebungen wurden durch Messungen z. B. der Austrittsarbeit und des spezifischen Widerstands (5, 6) gesichert.

Die Bedeutung des elektronischen Faktors ist heute allgemein anerkannt, während man in den Fragen nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion und besonders nach der Struktur des Ubergangskomplexes verschiedenen Theorien gegen-

übersteht. K. HAUFFE und D. A. DOWDEN (7, 8) fordern einen geschwindigkeitsbestimmenden Elektronenübergang und versuchen die Aktivierungsenergie mit den Anregungsenergien der Elektronen in Verbindung zu bringen. G.-M. SCHWAB und D. D. ELEY (4, 9) dagegen stellen der Hauffe - Dowdenschen Theorie die Vorstellung einer wenigstens zu einem gewissen Prozentsatz kovalenten Bindung zwischen Festkörperoberfläche und Chemisorbat entgegen. Auch über den Mechanismus des Donatorzerfalls der Ameisensäure, für den als bevorzugte Testreaktion ein reichhaltiges Material vorliegt, ist bis heute keine eindeutige Antwort möglich gewesen. Hier stehen sich die Vorstellungen von J. BLOCK und H. KRAL (10), die nach einem nichtdissoziativen Adsorptionsschritt einen intramolekularen Zerfall durch eine Schwingung der beiden Wasserstoffatome gegeneinander annehmen, sowie die Forderung einer Einpunktadsorption am Wasserstoff durch R. SUHRMANN und G. WEDLER (11), einer Zweipunktadsorption durch D. D. ELEY (12) und einer Formiatstruktur durch W. M. SACHTLER (13, 14) gegenüber. Diese Unklarheiten über den Mechanismus des Ameisensäurezerfalls schränken zwangsläufig die Verwendbarkeit der Ameisensäure als Testreaktion ein. Deshalb wurde der Versuch gemacht, eine neben der Ameisensäure als Testreaktion verwendbare Substanz in Methylformiat zu finden. Arbeiten von P. SABATIER und A. MAILHE (15) hatten für den Methylformiatzerfall an Oxyden ein ganzes Spektrum von Produkten gezeigt. An Zinkoxyd allerdings, das sich hinsichtlich seiner selektiven Eigenschaften wie Metalle verhält, traten als Produkte nur Methanol und Kohlenmonoxyd auf. Diese Tatsache ließ an Uebergangsmetallen und einer Palladium - Gold - Legierungsreihe ähnlich einfache Verhältnisse erwarten. In orientierenden Experimenten wurde auch der Ameisensäurezerfall am System Palladium - Gold sowie der Zerfall des Aethylformiats an Nickel untersucht.

II. Der apparative Aufbau:

Die Anwendung der Gaschromatographie auf katalytische Probleme wurde von P. H. EMMETT (16 - 18) mit seiner "microcatalytic chromatographic technique" eingeführt. Er verwendete einen Mikroreaktor unmittelbar vor der chromatographischen Kolonne, in den jeweils kleine Mengen des Ausgangsstoffes injiziert wurden. Diese Methode läßt es jedoch zweifelhaft erscheinen, ob sich konstante Bedingungen bezüglich der Katalysatoraktivität einerseits und der Gaszusammensetzung andererseits einstellen. Deshalb wurde nach Vorversuchen in einer quasistatischen Umlaufapparatur zur Untersuchung des Methylformiatzerfalls eine Kombination eines kontinuierlich betriebenen Reaktors mit einem Gaschromatographen angewendet.

1. Der Gaschromatograph:

Zur Bestimmung der Produktverteilung sowohl wie für die Messung der Kinetik und der Aktivierungsenergien wurde ein Gaschromatograph Type GC-2 der Fa. Beckman Instruments, Inc. verwendet, der zur Anzeige über Wärmeleitfähigkeitszellen verfügt. Nach den Voruntersuchungen erwies sich für alle Messungen eine 6' - Flexol - Weichmacher 8N8 - Kolonne am geeignetsten. Ueber ein Doppelkolonnenventil konnte in Serie dazu ein 4' - Linde 5A Molekularsieb geschaltet werden. Als Trägergase wurden je nach Bedarf Stickstoff, Wasserstoff und Helium verwendet. Die günstigsten Arbeitsbedingungen lagen bei 100°C Kolonnentemperatur und 20 psig 42 ml/min Helium. Für Wasserstoff ergaben sich bei ebenfalls 20 psig etwas kürzere Retentionszeiten. Die Chromatogramme wurden mit Hilfe eines 1 mV - Kompensationsschreibers der Fa. Honeywell - Brown Ltd. registriert. Unter den aufgeführten Bedingungen konnten Partialdrucke von etwa 0.1 Torr aus 1 cm³-Proben bei Atmosphärendruck reproduzierbar gemessen wer-

den. In extremen Fällen wurde durch 10 cm^3 - Proben eine zehnfache Empfindlichkeitssteigerung erreicht. Dabei ist die Grenze der Genauigkeit wesentlich durch die Stabilität der Bedingungen im Reaktor mitbestimmt.

2. Die quasistatische Umlaufapparatur:

Die Substratzufuhr zum Kontakt wird bei quasistatischen Anordnungen durch einen Kreislauf im abgeschlossenen System erreicht. Dabei muß die Strömungsgeschwindigkeit größer sein als die Reaktionsgeschwindigkeit. Für flüssige Substrate erreichten G.-M. SCHWAB und seine Mitarbeiter (1, 19, 20) diese Bedingung durch Verdampfen des Reaktanten, dessen Ueberschuß nach Umströmen des Kontakts wieder auskondensiert wird. Nach diesem Prinzip wurde die Anordnung der Abb. 1 für den Methylformiatzerfall gebaut. Aus dem Substratreservoir I verdampfte die Flüssigkeit in dem thermostatisierten Kühler II und umströmte den Kontakt in III. Ueberschüssiges Substrat kondensierte in IV und wurde in V aufgefangen. Gasförmige Produkte konnten durch VI entweichen und zur Analyse aufgefangen werden. Die Anordnung wurde mit Hilfe einer Druckwaage automatisch auf konstantem Druck gehalten. Gasproben konnten in kleinen Kölbchen abgenommen werden. Das Auftreten von Methanol als Reaktionsprodukt, das mit einem Siedepunkt von $64,7^\circ\text{C}$ wesentlich leichter kondensiert als Methylformiat mit einem Siedepunkt von $31,8^\circ\text{C}$ und deswegen in der Gasphase zusammen mit den anderen Produkten nicht analysiert werden konnte, erschwerte exakte quantitative Untersuchungen. Außerdem trat ein Spektrum von Reaktionsprodukten auf, das in verschiedenen Konzentrationen Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Methanol, Dimethyläther, Formaldehyd und Wasser enthielt.

Es war anzunehmen, daß für die Vielzahl dieser Produkte

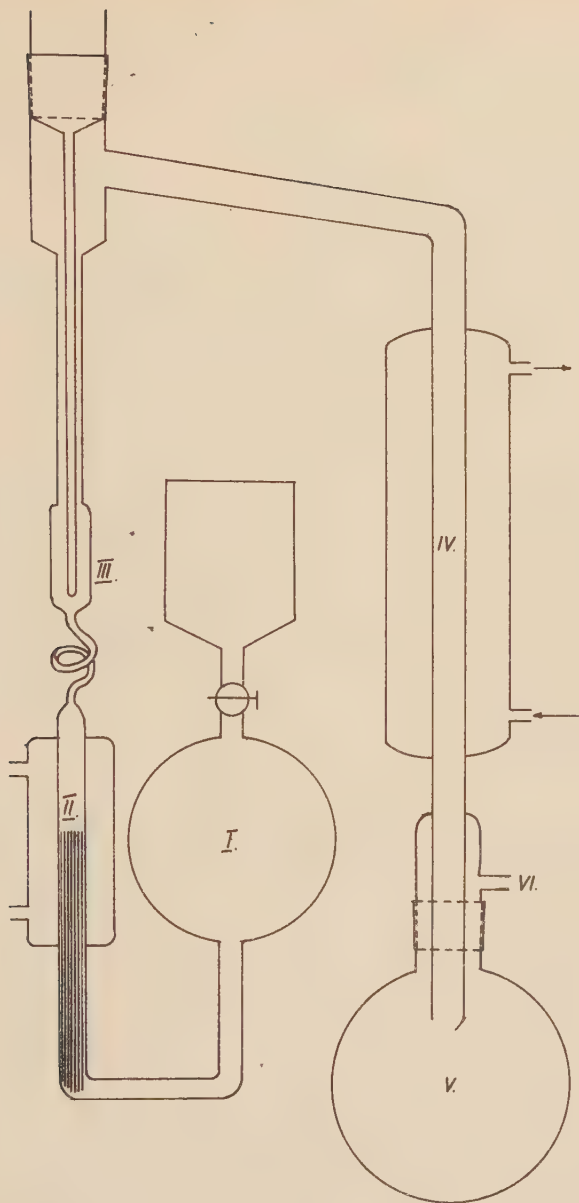


ABB.1. Quasistatische Umlaufapparatur.

Folgereaktionen verantwortlich waren. Versuche in einem strömenden System zeigten die Möglichkeit auf, die Folgereaktionen zu unterdrücken, was durch die folgenden theoretischen Ueberlegungen schon zu erwarten war.

Für die Reaktionslenkung (21) hat man außer der Wahl des Katalysators zwei Möglichkeiten:

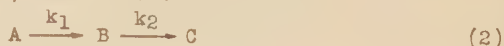
- a. Die Festlegung einer geeigneten Reaktionstemperatur
- b. Die Festlegung einer geeigneten Verweilzeit t am Kontakt,
d. h. bei strömenden Systemen einer geeigneten Strömungsgeschwindigkeit.

Die Variation der Reaktionstemperatur ergibt insofern eine Lenkung, als bei hohen Temperaturen stets die Reaktion mit der größten Aktivierungsenergie begünstigt wird, was insbesondere für die Lenkung von Parallelreaktionen von Bedeutung ist. Im strömenden System läßt sich durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit die Verweilzeit t beliebig einstellen. Dabei ist t gegeben durch den Quotienten aus der Länge der Reaktionszone L und der Strömungsgeschwindigkeit v :

$$t = L/v \quad (1)$$

Bei unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zweier gleichzeitig verlaufender Reaktionen sollten sich Bedingungen finden lassen, die eine Reaktionsrichtung begünstigen und zwar um so mehr je deutlicher sich die Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheiden.

Bezeichnet man die Ausgangsstoffe mit A, die Primärprodukte mit B und die Sekundärprodukte mit C, so läßt sich eine Folgereaktion schematisch nach (2) darstellen:



wo k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionsschritte bedeuten. G. DAMKÖHLER (21) konnte für Reaktionen erster

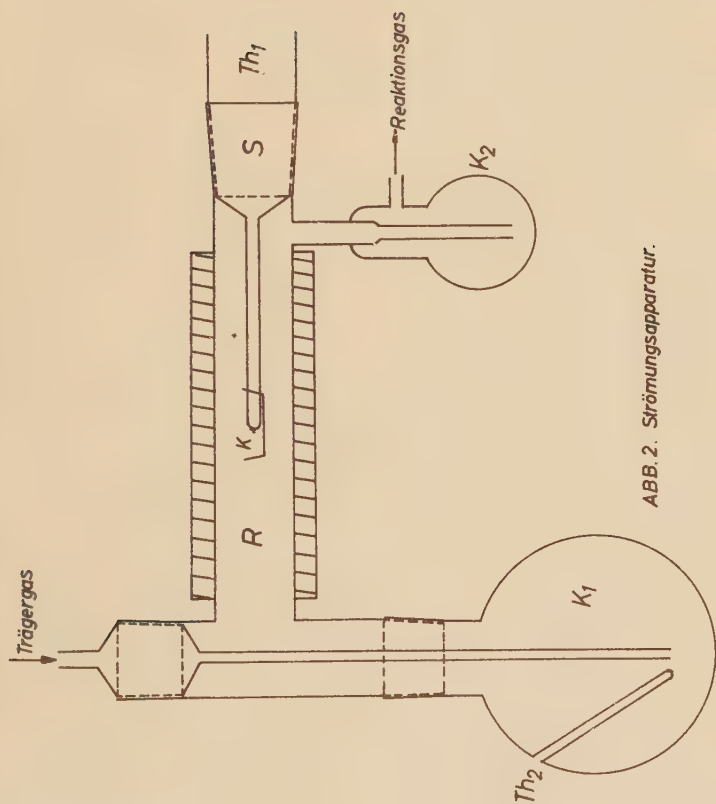


ABB. 2. Strömungsapparat.

Ordnung theoretisch zeigen, daß Ausbeutemaxima für das Primärprodukt B als Funktion der Verweilzeit auftreten, wobei das Verhältnis k_1/k_2 als Parameter eingeht. Bei Werten von der Größenordnung 10^3 für k_1/k_2 wird die Sekundärreaktion sogar völlig unterdrückt. Die allgemeine mathematische Behandlung dieses Problems für beliebige Reaktionsordnung ist kaum möglich.

In der im folgenden beschriebenen Strömungsapparatur konnte durch günstiges Zusammenwirken von Reaktionstemperatur, die über die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte das Verhältnis k_1/k_2 festlegt, und Strömungsgeschwindigkeit die Sekundärreaktion unterdrückt werden.

3. Die Strömungsapparatur:

Eine kontinuierlich arbeitende Strömungsapparatur für gasförmige Reaktanten in Verbindung mit einem Gaschromatographen wurde von L. S. ETTRE und N. BRENNER (22) beschrieben. Die hier verwendete Anordnung aus Jenaer Glas für flüssige Reaktanten beruht auf dem gleichen Prinzip. Sie ist in Abb. 2 dargestellt.

Durch ein Glasrohr perlt ein Trägergas durch die Substratflüssigkeit im Kölbchen K_1 . Das mit dem Sättigungsdruck der Flüssigkeit beladene Trägergas strömt dann in dem zylindrischen Reaktionsrohr R über den Katalysator. R ist von einem Ofen umgeben. Ueberschüssiges Substrat kann in dem Kölbchen K_2 auskondensiert werden, während die gasförmigen Produkte mit dem Trägergas über eine Schlauchleitung direkt zum Probeneinlaßventil des Gaschromatographen geleitet werden. Dieses Ventil erlaubte von Zeit zu Zeit genau definierte Mengen des aus der Apparatur ausströmenden Gasgemisches in die Trennungskolonnie zu bringen. Eine schematische Darstellung der Gesamtanordnung gibt Abb. 3.

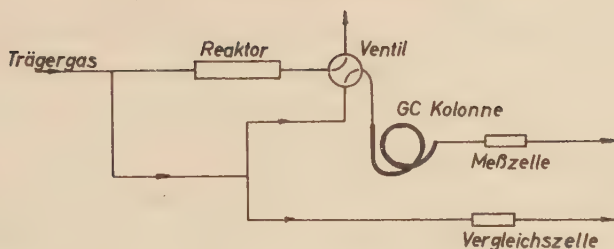


Abb. 3 Strömungssystem

Die Strömungsgeschwindigkeit, mit Hilfe zweier Reduzier-ventile geregelt, wurde an einem für Luft unter Normalbedingungen geeichten Rotamesser der Fa. Rota (Aachen) gemessen. Mit Hilfe der Formel (3) ^{x)}

$$Q = Q_L \cdot \sqrt{\frac{(\gamma_s - \gamma) \cdot \gamma_L}{(\gamma_s - \gamma_L) \cdot \gamma}} \quad (3)$$

kann bei sonst konstanten Bedingungen die Eichskala (Durchfluß Q_L) für beliebige andere Gase (Durchfluß Q) umgerechnet werden.

γ_L und γ bedeuten in Gleichung (3) die spezifischen Gewichte der Luft bzw. des interessierenden Gases. $\gamma_s = 2.05 \text{ g/ccm}$ ist das spezifische Gewicht des Schwimmers.

Die Ofentemperatur wurde mit Hilfe eines Regeltransformators eingestellt. Die Temperaturkonstanz der Heizung lag ohne besondere Stabilisierung bei etwa 0.5°C . Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Ni/NiCr - Thermoelement, das in das Glasrohr Th_1 durch den Schliff S eingeführt werden konnte. Die Thermospannungswerte konnten an einem mV - Gerät mit Spiegelskala auf 0.02 mV entsprechend 0.4°C genau abgelesen werden. Die Eichkurve des Thermoelements

^{x)} Aus Rotamesser - Handbuch

war im notwendigen Temperaturbereich bis 400°C linear.

Als Kontaktträger K für die pulverförmigen Katalysatoren war am Thermoelementrohr ein Glasträger angebracht, so daß die Katalysatormasse in unmittelbarer Nachbarschaft der Schweißstelle des Thermoelements aufgehäuft werden konnte.

Als Temperaturbäder zur Einstellung variabler Substratdampfdrucke kamen je nach der notwendigen Verdampfungstemperatur thermostatisierte Wasserbäder oder Methanolbäder für Temperaturen unter Null Grad Celsius zur Anwendung. Die Verdampfungstemperatur wurde im Kölbchen K₁ mittels eines Cu/Konstantan - Thermoelements Th₂ auf 0.2°C genau gemessen.

III. Die Substrate und die Herstellung der Katalysatoren:

1. Die Substrate:

Das als Reaktant verwendete Methylformiat wurde von der Fa. Th. Schuchardt GmbH & Co, München mit einem Reinheitsgrad von 97% bezogen. Die restlichen 3% Verunreinigung durch Methanol konnten durch Destillation auf 1% gedrückt werden.

Die für Paralleluntersuchungen verwendete Ameisensäure wurde von der Fa. Koepp, Oestrich geliefert. Die Reinheit lag über 95%. Das Aethylformiat, reinst, wurde durch die Fa. E. Merck AG., Darmstadt hergestellt.

2. Die Trägergase:

Die Trägergase Stickstoff, Wasserstoff und Helium wurden aus Stahlflaschen entnommen. Die gaschromatographische Analyse ergab Verunreinigungen von weniger als 0.4% für Stickstoff und Wasserstoff. Die Reinheit des Helium betrug 99.9%.

3. Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren:

Um eine unbekannte Reaktion, wie in unserem Falle den Zer-

fall des Methylformiat, hinsichtlich ihres Reaktionsweges und ihrer elektronischen Wechselwirkung mit dem Festkörperkatalysator zu testen, mußten möglichst durch bekannte Reaktionen gut charakterisierte Kontakte verwendet werden. Es sollten also die bisherigen Erfahrungen über den Einfluß der Elektronen- und Gitterstruktur der Festkörper auf eine chemische Reaktion als gegeben vorausgesetzt werden. Dabei mußten Metallkatalysatoren gegenüber oxydischen Halbleitern bevorzugt werden. Es zeigte sich nämlich, daß sich an allen zur Verwendung gekommenen Metallen unter den entsprechenden experimentellen Bedingungen die Primärreaktion



isolieren ließ. An halbleitenden Oxyden dagegen ließ die Theorie von A. EUCKEN und E. WICKE (23, 24) über den Zerfall von Alkoholen eine wesentlich stärkere Bevorzugung des sekundären Methanolzerfalls erwarten.

Unter den Metallen wurden nun die durch die Arbeiten von G.-M. SCHWAB (2) und G. RIENÄCKER (3) als gute Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren bekannten Uebergangsmetalle gewählt, und zwar speziell die drei Elemente der Gruppe VIII A: Nickel, Palladium und Platin, die sich durch ihren starken Ferro- bzw. Paramagnetismus auszeichnen. Die rein diamagnetischen Elemente der benachbarten Gruppe I B Kupfer, Silber und Gold sind besonders durch ihre Verwendung beim Ameisensäurezerfall (13, 19, 20, 25, 26) häufig getestet worden und wurden deshalb ebenfalls zur Untersuchung herangezogen.

Ueber die Frage, ob sich der Methylformiatzerfall wie der Ameisensäurezerfall als Donatorreaktion verhält oder ob ein Akzeptorschritt als geschwindigkeitsbestimmend zu betrachten ist, sollten Messungen an zwei Legierungsreihen entscheiden. An Hume -

Rothery - Legierungen zeigten G.-M. SCHWAB und seine Mitarbeiter (1, 2, 27) für den Ameisensäurezerfall einen dem spezifischen Widerstand völlig analog laufenden Gang der Aktivierungsenergie auf. Diese Tatsache und das Auftreten eines ausgeprägten Maximums in der γ -Phase bewiesen im Falle des Ameisensäurezerfalls, daß es darauf ankommt, wie weit die Elektronenkonzentration von der Sättigung des jeweiligen Gittertyps entfernt ist. Damit war der Donatorcharakter des Ameisensäurezerfalls eindeutig festgelegt. In ähnlicher Weise sollte es möglich sein, auch den Charakter des Methylformiatzerfalls mit Hilfe von Hume - Rotheryphasen zu bestimmen. Die α -Phase des Systems Silber/Antimon schien dazu geeignet.

Als weitere Legierungsreihe bot sich das System Palladium/Gold an, das schon von D. D. ELEY und P. LUETIC (12) sowie von A. COUPER und D. D. ELEY (28) bezüglich des Ameisensäurezerfalls bzw. der Parawasserstoffumwandlung untersucht worden war. In beiden Fällen schien der Verlauf der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung den Donatorcharakter der beiden Reaktionen eindeutig zu beweisen. Es war also durch Bestimmung der Aktivierungsenergien an diesem System auch eine Klärung der Frage nach dem Charakter des Methylformiatzerfalls zu erwarten.

Im folgenden seien die Herstellungsmethoden und die Eigenschaften der aufgeführten Metallkatalysatoren beschrieben.

a. Herkunft und Reinheit der Katalysatoren:

Die Präparate wurden von den folgenden Herstellerfirmen in den angegebenen Reinheitsgraden bezogen:

Nickel	reduziert	E. Merck AG. Darmstadt
	reinst, kobaltfrei	
	Pulver	

Platinasbest 15%		E. Merck AG. Darmstadt
Kupfer	elektrolytisch Pulver	E. Merck AG. Darmstadt
Silber und Ag-Legierungen	99.99% Blech	Heraeus, Hanau
Gold		Heraeus, Hanau
Palladium und Pd-Legierungen	Einwaagen auf 0.5 - 0.8% genau Blech	Heraeus, Hanau

Um genügend große Umsätze zu erhalten, wurden Katalysatoren großer Oberfläche benötigt. Deshalb wurden außer im Falle des Platinasbests immer Metallpulver verwendet.

Die pulverförmigen Silberkontakte wurden aus den Blechen in Form von Feilspänen gewonnen, aus denen vorhandene Eisenspäne mit einem Stabmagneten entfernt wurden. Die Pulver wurden durch mehrmaliges Waschen in Benzol und Methylformiat gereinigt.

Da die Palladium/Goldbleche zur direkten Bearbeitung mit der Feile zu dünn waren, mußten sie zur Pulverherstellung mit Uhu-Klebstoff auf Glasplatten aufgezogen werden. Wie bei den Silberkontakten wurden vorhandene Eisenspäne mit einem Stabmagneten entfernt. Der Klebstoff wurde durch zehnmaliges Baden in Aceton aufgelöst. Weiteres zehnmaliges Waschen in Methylformiat entfernte das zurückgebliebene Aceton.

b. Elektronen- und Gitterstruktur der Katalysatoren:

Alle genannten Metallkatalysatoren einschließlich der Legierungsreihen kristallisieren im kubisch - flächenzentrierten Gittertyp. Die verschiedenen Gitterkonstanten der reinen Metalle sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Gitterkonstanten der Metalle der Gruppen VIII A und I B

Nickel	3.516 Å	Kupfer	3,607 Å
Palladium	3.882 Å	Silber	4.078 Å
Platin	3.915 Å	Gold	4.07 Å

Ueber die Elektronenstruktur und die chemische Bindung der Uebergangsmetalle hat man im wesentlichen zwei Vorstellungen, die sich wohl beide nicht als allgemein gültige Theorien des metallischen Zustandes der Uebrigangsmetalle auffassen lassen. Vielmehr bieten sie uns in anschaulicher Vorstellung die Möglichkeit, physikalische und chemische Eigenschaften, wie z. B. das magnetische Verhalten oder die Wertigkeit, in verhältnismäßig befriedigender Weise darstellen zu können. Beide Theorien, die von N. F. MOTT und H. JONES (29) sowie die von L PAULING (30), nehmen die magnetischen Sättigungsmomente der Uebergangsmetalle am absoluten Nullpunkt als Ausgangspunkt. In Tabelle 2 seien zunächst die Elektronenzustände der äußeren Elektronen im freien Atom der zu betrachtenden Metalle wiedergegeben.

Tabelle 2

Elektronenzustände der freien Atome der Metalle der Gruppen
VIII A und I B

Nickel	$(3d)^8(4s)^2$	Kupfer	$(3d)^{10}(4s)^1$
Palladium	$(4d)^{10}(5s)^0$	Silber	$(4d)^{10}(5s)^1$
Platin	$(5d)^9(6s)^1$	Gold	$(5d)^{10}(6s)^1$

Treten die Atome zum Kristall zusammen, so spalten die diskreten Energieniveaus zu mit steigender Energie immer breiter werdenden Bändern auf. Im Falle der Uebergangsmetalle führt diese Niveauverbreiterung zu einer Ueberlappung der ns - und (n-1)d - Zustände.

Im Kristall stehen den äußeren Elektronen also nicht mehr diskrete Energieniveaus sondern ns , np , $(n-1)d$ - Hybridzustände zur Verfügung.

Mott und Jones glauben nun die s - und d - Anteile des Hybridzustands trennen zu können, so daß die äußeren Elektronen in zwei getrennten, wenn auch sich überlappenden Bändern existieren.

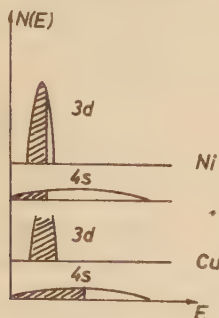


Abb. 4 stellt diese Verteilung für Nickel und Kupfer als Repräsentanten für die Gruppen VIII A und I B dar. Die Dichte der Elektronenzustände $N(E)$ ist in den $3d$ -Bändern, die 10 Elektronen fassen können, wesentlich größer als in den $4s$ -Bändern mit maximal zwei Elektronen. In Nickel sind beide Bänder

bis zur gleichen Energie, dem Fermi-niveau, gefüllt, wobei im $3d$ -Band unbesetzte Zustände verbleiben. Im Kupfer dagegen sind im $3d$ -Band alle 10 möglichen Zustände besetzt, während das $4s$ -Band gerade bis zur Hälfte gefüllt ist, d. h. ein Elektron enthält. Um die magnetischen Eigenschaften zu erklären, stellen sich Mott und Jones das $3d$ -Band in zwei gleiche Teile aufgespalten vor. Jedes dieser Teilbänder soll jeweils nur Elektronen positiven bzw. negativen Spins enthalten. Abb. 4 läßt sich dann durch die schematische Abb. 5 ersetzen. In Kupfer sind die beiden Teilbänder mit je fünf Elektronen angefüllt. Die magnetischen Momente der beiden Elektronengruppen ent-

*) Aus W. Hume - Rothery, Atomic Theory for Students of Metallurgy, London 1952.

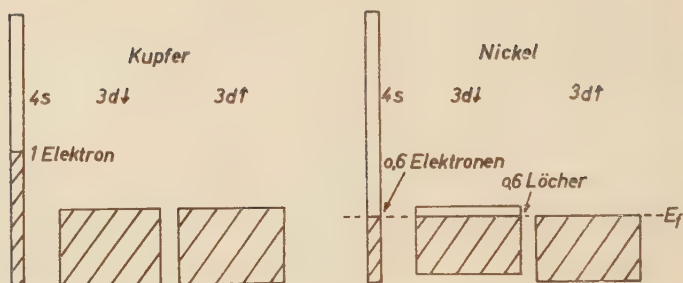


Abb. 5 Bändermodell für Nickel und Kupfer ^{x)}

gegengesetzten Spins heben sich also gerade auf, so daß Kupfer durch den Diamagnetismus des Atomrumpfes, der sich dem schwachen Paramagnetismus des 4s-Elektrons überlagert, in seinem magnetischen Verhalten bestimmt wird. Demgegenüber ist bei Nickel nur ein Teilband mit fünf Elektronen angefüllt zu denken, während sich die restlichen fünf Elektronen so auf das zweite d-Teilband und das 4s-Band verteilen, daß gerade so viele d-Löcher, d. h. ungepaarte d-Elektronen auftreten als dem Sättigungsmoment des Nickel in Bohrschen Magnetonen entspricht.

Als Bindungselektronen sollen nach dieser Theorie allein die s-Elektronen wirken. Während Mott und Jones in ihrem Modell die Elektronen als Gesamtheit ohne Beziehung zu bestimmten Atomrumpfen betrachten, postuliert Pauling sogenannte "atomic -", "bonding -" und "metallic orbitals" und bezieht auch die d-Elektronen mit in die Bindungsbildung ein. Pauling betrachtet verschiedene mögliche Resonanzstrukturen, d. h. er verteilt die vorhandenen s- und d-Elektronen in verschiedener Weise auf die drei postulierten

^{x)} Nach C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York, J. Wiley & Sons, Inc. 1956.

ten "orbitals". Die für die experimentell bekannten magnetischen Sättigungsmomente notwendige Anzahl ungepaarter Elektronen resultiert aus einer entsprechenden prozentualen Kombination der verschiedenen Resonanzstrukturen. Die Verteilung der d-Elektronen auf "atomic d-orbitals" und "bonding orbitals" ermöglicht eine Berechnung des sogenannten d-Charakters der metallischen Bindung in Prozenten der vorhandenen d-Elektronen und ergibt eine mittlere Wertigkeit im metallischen Zustand. In Tabelle 3 sind die Prozente d-Charakter für die verwendeten Katalysatoren wiedergegeben (31).

Tabelle 3.

d-Charakter nach Pauling für die Uebergangsmetalle
der Gruppen VIII A und I B.

Element	Wertigkeit	% d-Charakter
Nickel	6	40
Palladium	6	46
Platin	6	44
Kupfer	5.5	36
Silber	-	-
Gold	-	-

In ähnlicher Weise wie für Nickel und Kupfer lassen sich die beiden Theorien auf die anderen Metalle Palladium und Platin sowie Silber und Gold anwenden.

Es sind bis heute trotz weiterer Deutungsversuche die exakten Elektronenverteilungen in Metallen unklar. Die Grenzen der Paulingschen Theorie z. B. zeigt die Forderung einer Wertigkeit von etwa 5.5 für Kupfer, die allen Erfahrungswerten widerspricht. Trotz dieser Unklarheiten scheint eine elektronische

Wechselwirkung mit den ungepaarten d-Elektronen der Elemente der Gruppe VIII A bzw. den s-Elektronen der Elemente der Gruppe I B bei katalytischen Reaktionen wenigstens qualitativ gesichert, so daß die Untersuchung einer Reaktion bezüglich dieser Wechselwirkungen gerechtfertigt erscheint.

Besonders gute Aufschlüsse über diese Wechselwirkungen sollten Legierungsreihen geben können. Auf die elektronische Struktur der α -Phase des Systems Silber/Antimon soll hier nicht näher eingegangen werden, da sich im Verlauf der Untersuchungen die Unbrauchbarkeit dieses Systems aus experimentellen Gründen erwies. Dagegen ist das System Palladium/Gold von Bedeutung. Es bildet über den ganzen Bereich vom reinen Palladium zum reinen Gold eine homogene Phase vom kubisch flächenzentrierten Gittertyp.

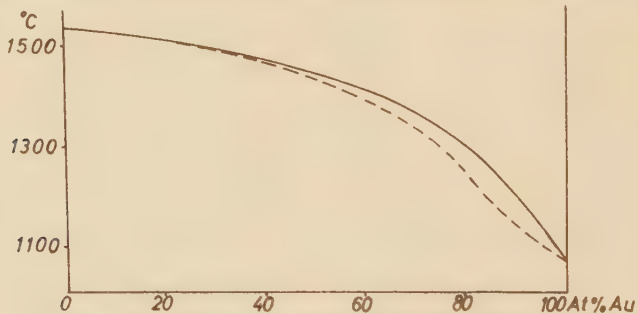


Abb. 6 Schmelzdiagramm für das System Palladium/Gold ^{x)}

Dazu kommt der große Vorteil, daß sich die Gitterkonstanten von Palladium mit $3.88\text{\AA}$ und Gold mit $4.07\text{\AA}$ nicht stark unterscheiden. Im Zwischengebiet ändert sich die Gitterkonstante nahezu linear

^{x)} Nach M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Mc Graw - Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, London, 1958.

mit der Legierungszusammensetzung (32). Man beobachtet so die von Änderungen der Gitterkonstanten nahezu unbeeinflusste Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Elektronenstruktur des Katalysators. Nach Rechnungen von H. EYRING (33) ergäbe sich nämlich für die Parawasserstoffumwandlung an Palladium/Goldlegierungen eine nur durch Änderungen der Gitterkonstanten bedingte Änderung der Aktivierungsenergie von im ungünstigsten Fall nur 0.8Kcal/mol.

Die Elektronenstruktur des Systems zeigt charakteristische Änderungen mit steigender Konzentration des einwertigen Goldes. Nach Tabelle 2 verfügt atomares Palladium über die Elektronenzustände $(4d)^{10}(5s)^0$. Im Kristall verteilen sich diese zehn Elektronen in der Sprache des Bändermodells von Mott und Jones zu 9.4 Elektronen im d-Band und 0.6 Elektronen im s-Band. Damit sind 0.6 d-Löcher, entsprechend dem magnetischen Sättigungsmoment von 0.6 Bohrschen Magnetonen, gebildet. Pauling andererseits nimmt eine Hybridstruktur der Form $(4d)^{2.56}5s(5p)^{2.22}$ an. Von den fünf d-orbitals bleiben also noch 2.44 als atomic orbitals erhalten, die den nicht an der Bindung beteiligten 4.22 Elektronen zur Verfügung stehen. Es bleiben also $2 \times 2.44 - 4.22 = 0.66$ ungepaarte Elektronen, die wie nach Mott und Jones für das paramagnetische Sättigungsmoment verantwortlich sind. Die Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität mit steigendem Goldgehalt der Legierungen zeigt deutlich, daß die 6s-Elektronen des zulegierten Goldes die d-Lücken im Palladium auffüllen bzw. sich mit den ungepaarten d-Elektronen paaren. Das theoretisch bei etwa 60 At% Gold erwartete Verschwinden des Paramagnetismus wurde von A. SIEVERTS und W. DANZ (34) experimentell bestätigt. Sie finden mit einer Unsicherheit von 5 At% bei 64 At% Gold die Suszeptibilität $\chi = 0$. Demnach sollte die Legierungsreihe Palladium/Gold durch die

kontinuierliche Abnahme der d-Lücken mit steigendem Goldgehalt ohne Einflußnahme von Änderungen der Gitterkonstanten die Zusammenhänge zwischen d-Elektronenkonzentration und katalytischer Wirkung besonders deutlich zeigen.

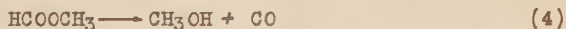
Die geschilderten Strukturverhältnisse gelten für das kompakte Material, während heterogen katalysierte Reaktionen nur die Oberflächen der Kontakte beanspruchen. Deshalb muß man bei Vergleichen der katalytischen Wirkung mit Festkörpereigenschaften stets postulieren, daß sich die Verhältnisse im Inneren eines Kristalls bis in die Oberfläche fortsetzen oder daß zumindest zwischen den Oberflächenzuständen und Kristallinnerem Parallelität besteht.

IV. Meßergebnisse:

1. Experimentelles:

Die Partialdrucke des Methylformiats im Trägergasstrom bei den Messungen der Aktivierungsenergien mußten mit der unter IV.3 gegebenen Begründung so gewählt werden, daß die nullte Reaktionsordnung in allen Fällen garantiert war. Die Kinetikmessungen forderten von Fall zu Fall Partialdrucke zwischen etwa 80 und 200 Torr Methylformiatdruck.

Als weitere Parameter der Reaktion traten die Temperatur sowie Art und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf. Auf Grund seiner extrem hohen Wärmeleitfähigkeit ergab Wasserstoff wegen der Registrierung in Wärmeleitfähigkeitszellen des Gaschromatographen die größte Empfindlichkeit. Bei allen Messungen diente deshalb Wasserstoff als Trägergas und wurde nur im Falle der Palladiumlegierungen durch Helium ersetzt, um die Lösung von Wasserstoff in Palladium zu vermeiden. Durch die Wahl von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit konnte der Umsatz festgelegt und die Sekundärreaktion entsprechend den Überlegungen unter II.2 unterdrückt werden. Bei vorgegebener Strömungsgeschwindigkeit von 2 lt/h konnten an allen Katalysatoren Temperaturbereiche gefunden werden, in denen die Primärreaktion



isoliert war. Die Maximaltemperatur der Reaktion wurde so festgelegt, daß nicht mehr als etwa 10^{-2} Torr Wasserstoff aus dem sekundären Methanolzerfall entstand. Die Wasserstoffbestimmungen wurden in Heliumträgergas an einem zur Flexol - Weichmacher 8N8 Kolonne in Serie geschalteten Linde 5A Molekularsieb durchgeführt. Gleichzeitig wurde eine mögliche Methanbildung nach der Reaktionsgleichung



ausgeschlossen. Die Temperaturbereiche lagen bei den Katalysatoren der Gruppe VIII A sowie bei den Palladium/Goldlegierungen zwischen 150 und 250°C, bei denen der Gruppe I B zwischen 250 und 370°C. Die Glasreaktion begann bei etwa 390°C merklich zu werden und verlief dann mit einer Aktivierungsenergie von 20,5kcal/mol nach einer Ordnung von etwa 0,3 unter Bildung von Methanol und Kohlenmonoxyd. Unter den genannten Bedingungen ergaben sich im Durchschnitt Umsätze von etwa 1%.

Nachdem die Primärreaktion und die Bereiche ihres ungestörten Auftretens festgelegt waren, wurden jeweils nur die Peakhöhen des Kohlenmonoxydpeaks als Maß für den Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit benutzt. Die Verwendung der Peakhöhen als Maß für die Kohlenmonoxydkonzentration wird durch die Tatsache gerechtfertigt, daß die Eichkurven für alle auftretenden Konzentrationen linear waren. Abb. 7 gibt je ein Chromatogramm des Substrats vor der Reaktion und des Gasgemisches nach Durchlaufen des Reaktors wieder.

Sämtliche Meßreihen zur Bestimmung der Kinetik und der Aktivierungsenergien wurden entweder bei abwechselnd hohen und tiefen Temperaturen oder durch zweimaliges Durchlaufen des betreffenden Temperaturbereichs von hohen zu tiefen Temperaturen und umgekehrt gewonnen. Dadurch konnten Meßfehler durch Aktivitätsschwankungen der Katalysatoren ausgeschlossen werden. Die Peakhöhen konnten bei einer bestimmten Temperatur auf etwa 2mm, d. h. etwa 2% im Mittel reproduziert werden.

Nickel- und Kupferkatalysatoren wurden bei etwa 400°C im Durchschnitt 15 Stunden im Wasserstoff/Methylformiatstrom reduziert und eingefahren. Kupfer zeigte dabei wie auch die Silberkatalysato-

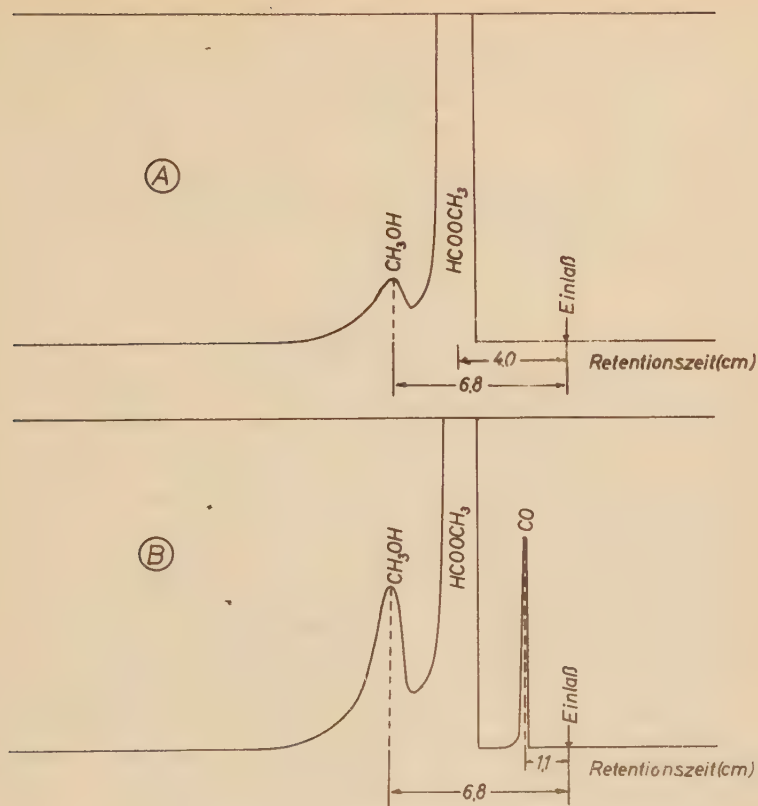


Abb. 7 A: Chromatogramm des Substrats
B: Chromatogramm des Reaktionsgasgemisches

ren deutliche Sinterungserscheinungen. Alle anderen Kontakte wurden ebenfalls durchschnittlich 15 Stunden im Wasserstoff/Methylformiatstrom bzw. Helium/Methylformiatstrom bei der maximalen Reaktionstemperatur vorbehandelt. Ihre Aktivität erwies sich danach über die Meßdauer als stabil.

2. Messung der Reaktionsordnung:

Die unter II.3 beschriebene und in Abb. 2 dargestellte Stömungsapparatur bietet die Möglichkeit, in einfacher Weise die Ordnung einer chemischen Reaktion zu bestimmen. G. DAMKÖHLER (35) konnte für homogene Reaktionen in einem zylindrischen Reaktionsrohr die Gleichung (6) ableiten.

$$\frac{L}{v} = \int_{c_{ja}}^{c_{je}} \frac{(v_j - v \frac{c_{ja}}{c}) \cdot (-dc_j)}{(v_j - v \frac{c_j}{c})^2 \cdot U} \quad (6)$$

Diese Gleichung gibt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Länge der Reaktionszone L in cm, der Strömungsgeschwindigkeit v in cm/sec, der Konzentration c, der Anfangskonzentration c_{ja} der j-ten Molekelart, ihrer Endkonzentration c_{je} in mol/ccm, der Molzahländerung v nach der Bruttogleichung, der Molzahl v_j , mit der die j-te Komponente in die Reaktionsgleichung eingeht, und der Reaktionsgeschwindigkeit U in Mol/ccm·sec. Diese Gleichung kann natürlich auch auf Reaktionen, die in der Reaktionszone an pulverförmigen oder körnigen Katalysatoren verlaufen, angewendet werden. Sie soll nun speziell dem Methylformiatzerfall und seiner Messung in der beschriebenen Apparatur angepaßt werden.

Wir betrachten als c_j die Konzentration des Kohlenmonoxyds des einen der beiden Reaktionsprodukte. Demzufolge muß $c_{ja} = 0$ gelten und wir schreiben für $c_{je} = c_e$. Auf Grund der Reaktionsgleichung (4) hat man im speziellen Fall der primären Methylformiatzersetzung $v = -1$ und $v_j = -1$ zu setzen. Die Gleichung (6) vereinfacht sich damit zu

$$\frac{L}{v} = \int_0^{c_e} \frac{dc_j}{(\frac{c_j}{c} - 1)^2 \cdot U} ; \quad (7)$$

Wenn U von c_j unabhängig ist, ergibt die Integration von (7)

$$\frac{L}{u} = \frac{c}{U} \cdot \frac{\frac{c_e}{c}}{1 - \frac{c_e}{c}} ; \quad (8)$$

Führt man die allgemeinste Geschwindigkeitsgleichung n -ter Ordnung für U nach (9) ein,

$$U = k \cdot c_s^n , \quad (9)$$

wo c_s die Konzentration des Substrats, n die Ordnung und k die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion n -ter Ordnung bedeuten, so erhält man:

$$\frac{kL}{u} = \frac{c}{c_s^n} \cdot \frac{\frac{c_e}{c}}{1 - \frac{c_e}{c}} ; \quad (10)$$

Die Größe c_e/c ist mit den Peakhöhen h des Kohlenmonoxyds im Chromatogramm verknüpft. Da die Umsätze, charakterisiert durch das Verhältnis c_e/c , nur in der Größenordnung von 1% liegen, darf man

$$\frac{c_e}{c} \ll 1 \quad (11)$$

setzen und erhält damit aus Gleichung (10) in logarithmischer Schreibweise

$$\log h = n \cdot \log c_s - \log c + \text{Const.} \quad (12)$$

bei konstanter Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Da bei konstanter Reaktionstemperatur die Konzentration c_s proportional dem Sättigungsdruck P_s des Methylformiats bei der gewählten Verdampfungstemperatur zu setzen ist, gewinnt man die Reaktionsordnung in einfacher Weise als Richtungsfaktor eines $\log h - \log P_s$ - Diagramms. Ein Beispiel gibt Abb. 8 für den Ameisensäurezerfall an Palladium. Für den Ameisensäurezerfall gilt die abgeleitete

Formel (12) in gleicher Weise, wenn man für die Peakhöhe h entweder die Wasserstoff- oder, wie in Abb. 8, die Kohlendioxyd-peaks verwendet.

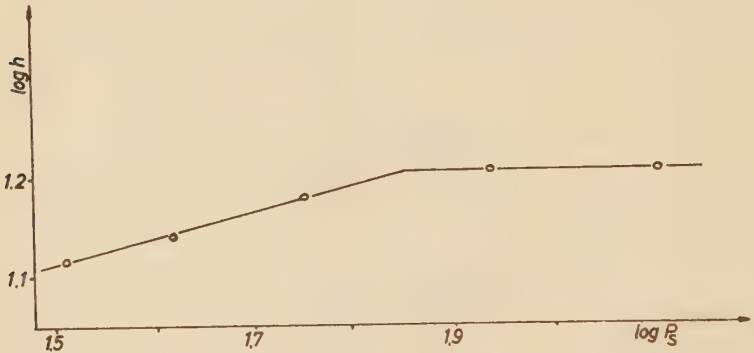


Abb. 8 Zur Bestimmung der Reaktionsordnung

Im Falle des Methylformiatzerfalls ergibt sich eine Komplikation insoferne, als überschüssiges Methylformiat wegen seines hohen Dampfdrucks nicht auskondensiert werden kann. Dies führt durch die Druckvariation zur Kinetikmessung bei hohen Substratpartialdrücken zu einer Verdünnung der in der nullten Ordnung unabhängig von der Substratkonzentration konstanten absoluten Produktmenge durch Methylformiat. Dies bedeutet einen Abfall der Peakhöhe des Produkts mit steigendem Methylformiatdruck und ergibt so eine scheinbare negative Reaktionsordnung. Es konnte jedoch an allen untersuchten Katalysatoren die nullte Ordnung gefunden werden, wofür Abb. 9 einige Beispiele bietet, die für den Kurvenverlauf an allen Kontakten repräsentativ sind.

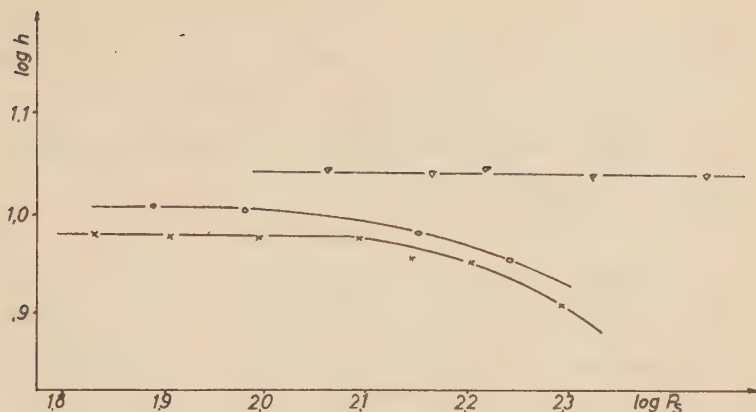


Abb. 9 Kinetik des HCOOCH_3 -Zerfalls an Ni, Pd, Pt
 (—○—Ni 201°C, —×—Pt 230°C,
 —▽—Pd 220°C)

3. Messung der Aktivierungsenergien:

Bei der Messung der Aktivierungsenergien mußte wegen der Abhängigkeit des Umsatzes von der Strömungsgeschwindigkeit auch ein Gang der Aktivierungsenergie mit der Strömungsgeschwindigkeit befürchtet werden. In diesem Zusammenhang konnte R. MENOLD (56) in einer der hier verwendeten Apparatur ähnlich gebauten Anordnung am Methanolzerfall am Zinkoxyd die Gleichung (8), die bei konstanter Temperatur einen Zusammenhang zwischen Umsatz und Strömungsgeschwindigkeit gibt, experimentell bestätigen und die Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Strömungsgeschwindigkeit zeigen.

Die Temperaturabhängigkeit der Peakhöhen h und damit des Umsatzes c_e/c ergaben in einem $\log h - 1/T$ - Diagramm Geraden, wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Dieser lineare Zusammenhang läßt sich in der Form

$$h = h_0 \cdot e^{-A/T} \quad (13)$$

darstellen. Nach Gleichung (8) ist mit $c_e/c \ll 1$ die Reaktionsgeschwindigkeit U proportional dem Umsatz c_e/c und damit die Peakhöhe h bei konstanter Substratkonzentration auch direkt der Geschwindigkeitskonstanten k proportional. Es ist deshalb ein Vergleich der Arrheniusgleichung

$$k = k_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (14)$$

mit der formal analog gebauten Gleichung (13) möglich. In Gleichung (14) bedeuten k_0 den Häufigkeitsfaktor, R die allgemeine Gaskonstante und q die durch Gleichung (14) empirisch definierte Aktivierungsenergie. k_0 und q können in nicht zu weiten Temperaturbereichen als konstant betrachtet werden (37). Der Vergleich liefert die Beziehung

$$A = q/R, \quad (15)$$

so daß also durch Messung der Peakhöhen des Kohlenmonoxyds in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T aus der logarithmisch geschriebenen Gleichung (13)

$$\log h = -(q/R) \cdot (1/T) + \text{const.} \quad (13a)$$

die Aktivierungsenergie der Reaktion als Richtungsfaktor eines $\log h - 1/T$ - Diagramms bestimmt werden konnte.

Dabei bedeutet q bei einer Reaktion aus der Adsorptionsschicht diejenige Energie in kcal/mol, die einem Mol adsorbierter Molekeln beim Uebergang in den adsorbierten aktivierten Zustand zugeführt werden muß. Da die Geschwindigkeitskonstanten k für alle Reaktionsordnungen, die von der nullten abweichen, als Faktoren die Adsorptionskoeffizienten b enthalten, sind die Aktivierungsenergien bei einer Reaktion aus der Adsorptionsschicht wegen der Beziehung

$$b = b_0 \cdot e^{\lambda/RT} \quad (16)$$

durch die Adsorptionswärmen λ modifiziert. Man spricht in diesem Falle von sogenannten "scheinbaren" Aktivierungsenergien. Nur im Falle der Reaktion 0-ter Ordnung erhält man die "wahre" Aktivierungsenergie, die allein beim Vergleich der Aktivierungsenergien einer Reaktion an verschiedenen Katalysatoren eine Aussage zuläßt. Deshalb wurden alle im folgenden aufgeführten Aktivierungsenergien als wahre Aktivierungsenergien in dem im voraus bestimmten Bereich der 0-ten Ordnung gemessen. Die Werte der Aktivierungsenergien konnten innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0.8 \text{ kcal/mol}$ und besser gemessen werden.

Die Abb. 10 bzw. 11 geben die nach Gleichung (13a) dargestellten Geraden für die elementaren Metalle wieder. Die daraus errechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4 zusammengestellt. In Abb. 12 und Tabelle 5 sind in gleicher Weise die Diagramme und Aktivierungsenergien der Palladium/Goldlegierungen zusammengefaßt. Außerdem sind in den Tabellen 4 und 5 die Substratpartialdrucke P_B angegeben, für die bei der maximalen Reaktionstemperatur T_{max} der Messung noch 0-te Ordnung gefunden wurde.

Tabelle 4

Aktivierungsenergien für HCOOCH_3 -Zerfall an den

VIII A- und I B-Metallen

	$q(\text{kcal/mol})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$P_B(\text{Torr})$
Nickel	23.1	200	70
Palladium	21.5	230	200
Platin	18.4	230	80
Kupfer	22.4	370	220
Silber	19.9	300	300
Gold	22.0	310	310

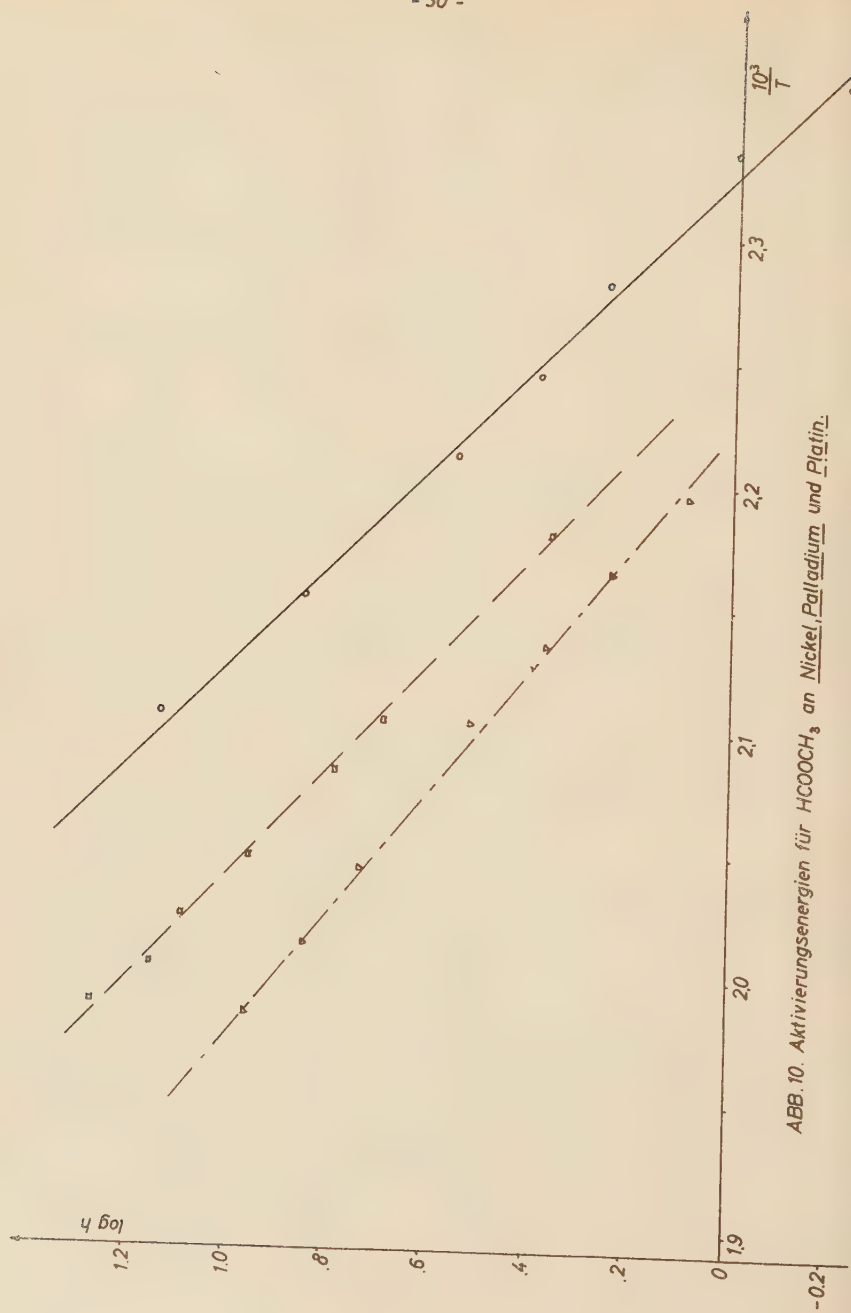
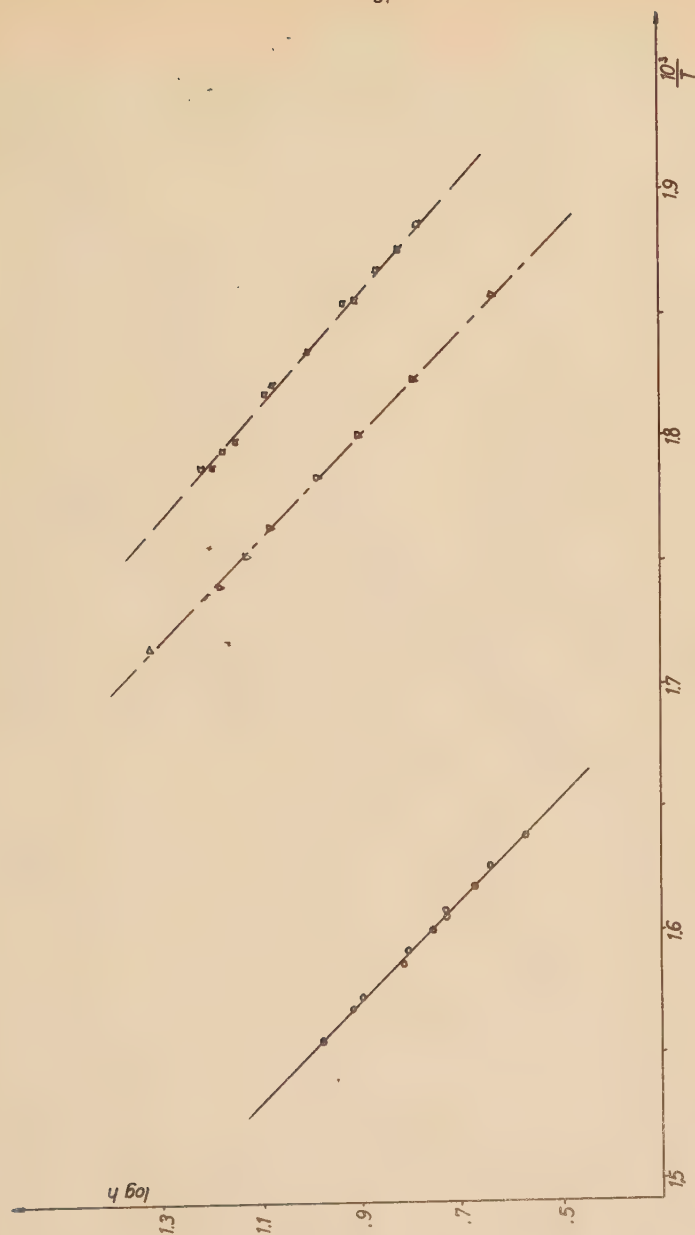


ABB. 10. Aktivierungsenergien für HCOOCH_3 an Nickel, Palladium und Platin.



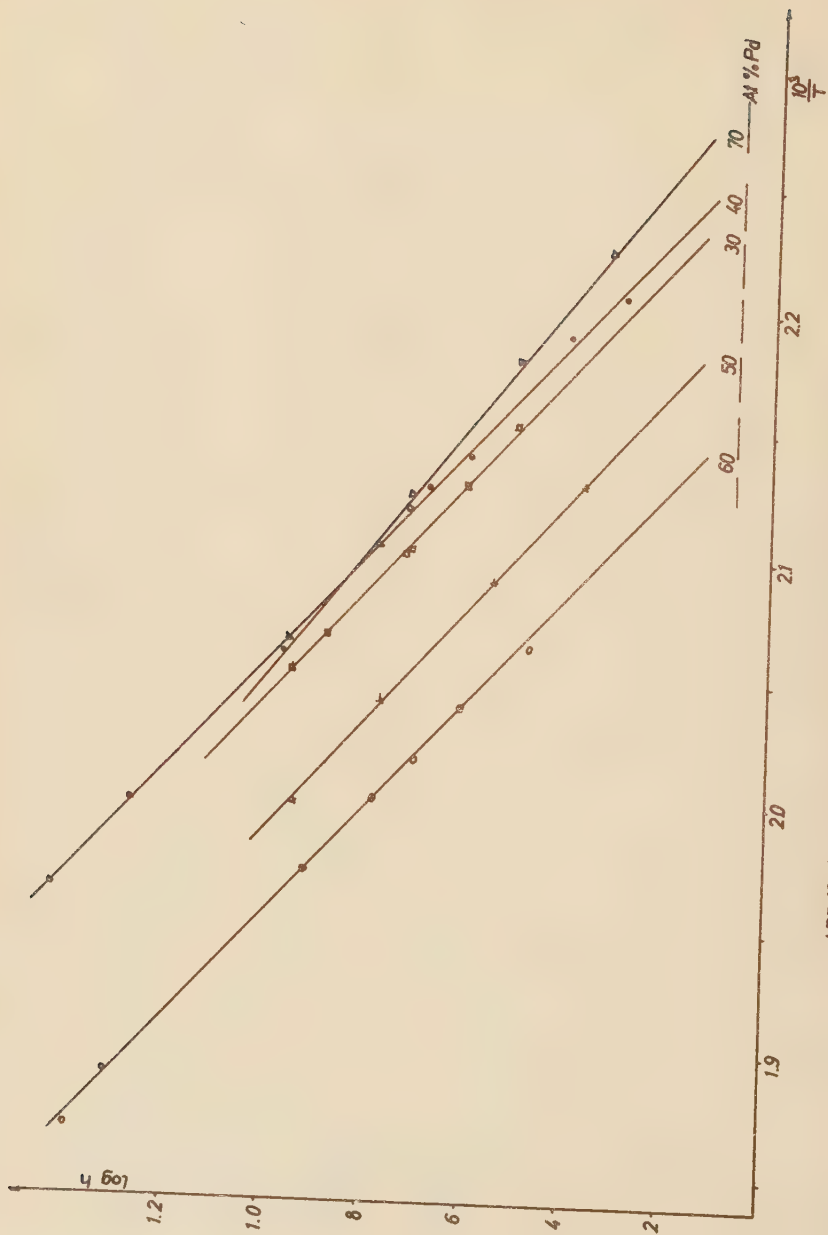


ABB.12. Aktivierungsenergien für HCOOCH_3 an Pd/Au -Legierungen.

Tabelle 5

Aktivierungsenergien für HCOOCH_3 -Zerfall an Palladium/Gold

	$q(\text{kcal/mol})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$P_{\text{g}}(\text{Torr})$
100%Pd	21.5	230	200
70%Pd + 30%Au	17.8	220	200
60%Pd + 40%Au	21.0	260	200
50%Pd + 50%Au	20.3	245	200
40%Pd + 60%Au	21.1	230	200
30%Pd + 70%Au	20.8	210	240
100%Au	22.0	310	310

Die Prozentangaben verstehen sich als Atomprozent.

An den Silber/Antimonlegierungen konnten die Aktivierungsenergien nicht ermittelt werden, da die Umsätze bei Temperaturen unterhalb des Beginns der Wandreaktion auch bei optimaler Empfindlichkeit nicht zur Messung ausreichten.

V. Diskussion der Ergebnisse:

Es sollen im folgenden die beobachteten Aktivierungsenergien des Methylformiatzerfalls an den verschiedenen Katalysatoren mit den Ergebnissen von Untersuchungen vor allem der Ameisensäurezersetzung verglichen und Zusammenhänge mit physikalischen Eigenschaften der Kontakte aufgezeigt werden. Eine eindeutige Erklärung des Gangs der Aktivierungsenergien und ihrer absoluten Größen ist beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis über heterogen katalysierte Reaktionen im allgemeinen und wegen des noch unbekannten Zerfallsmechanismus des Methylformiats im besonderen nicht möglich. Es wird sich eine Diskussion über die Verwendbarkeit des Methylformiatzerfalls als Testreaktion und ein Vergleich der Ergebnisse mit den von W. M. Sachtler zur Bestätigung seines Formiatmechanismus der Ameisensäurezersetzung angestellten Untersuchungen des Methylformiatzerfalls anschließen.

Wir stellen in Tabelle 6 die Aktivierungsenergien an den verschiedenen untersuchten elementaren Metallen für die Zersetzung des Methylformiats denen des Ameisensäurezerfalls gegenüber:

Tabelle 6

	Methylformiat	Ameisensäure	Lit.
Nickel	23.1kcal/mol	18 - 25kcal/mol	(20)
Palladium	21.5 "	15.3 "	(19)
Platin	18.4 "	14.7 "	(19)
Kupfer	22.4 "	24 "	(20)
Silber	19.9 "	17.6 "	(19)
Gold	22.0 "	12.5; 14.3 "	(19); (13)

Für die Metalle der Gruppe VIII A verlaufen die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen gleichsinnig. Dagegen liegt in der Gruppe I B vergleichsweise zum Ameisensäurezerfall der Wert der Aktivierungsenergie an Silber sehr tief, an Gold aber sehr hoch. Im Falle eines überall gleichsinnigen Verlaufs der Aktivierungsenergien für beide Reaktionen hätte man durch Vergleich auf einen Donatorcharakter des Methylformiatzerfalls schließen können.

Trägt man die Aktivierungsenergien gegen den d-Charakter nach Pauling auf, so ergibt sich nach Abb. 13 eine völlige Analogie im Verlauf mit der von C. KEMBALL (38) untersuchten Deuterierung des Ammoniaks. Kemball untersuchte eine Vielzahl metallischer Katalysatoren hinsichtlich dieses Zusammenhangs und fand eine weitge-

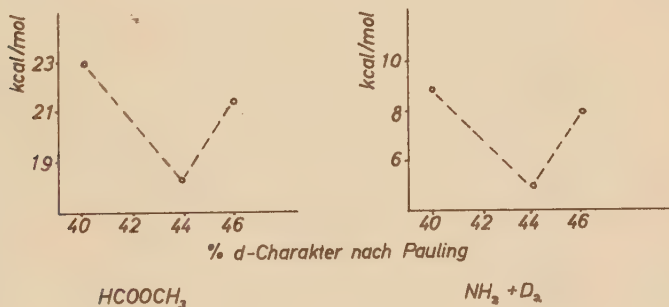


Abb. 13

hend lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom d-Charakter. Daraus läßt sich jedoch kaum mehr schließen, als daß Wechselwirkungen zwischen den Molekeln an der Kontaktfläche und den unbesetzten d-orbitals prinzipiell stattfinden. Dies darf wohl auch für den Methylformiatzerfall angenommen werden, obwohl der Vergleich von nur drei Werten keine absolute Gültigkeit beanspruchen

kann. Eine Bestätigung für diese Annahme konnte nach den Ergebnissen von D. D. ELEY und P. LUETIC (12) und A. COUPER und D. D. ELEY (28) durch das Legierungssystem Palladium/Gold erwartet werden. Die von den genannten Autoren gefundenen Aktivierungsenergien für den Ameisensäurezerfall bzw. die Parawasserstoffumwandlung in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung sind in Abb. 14 aufgezeichnet. Die Aktivierungsenergie von nur 8kcal/mol für den Ameisensäurezerfall an reinem Palladium weicht stark von dem von G.-M. SCHWAB und G. HOLZ (19) angegebenen Wert von 15.3kcal/mol ab. Allerdings läßt es der Meßdruck von nur $6 \cdot 10^{-4}$ Torr trotz der niedrigen Arbeitstemperaturen äußerst fraglich erscheinen, ob der Bereich der 0-ten Ordnung, wie Eley und Luetic ohne experimentelle Bestätigung postulieren, gegeben war.

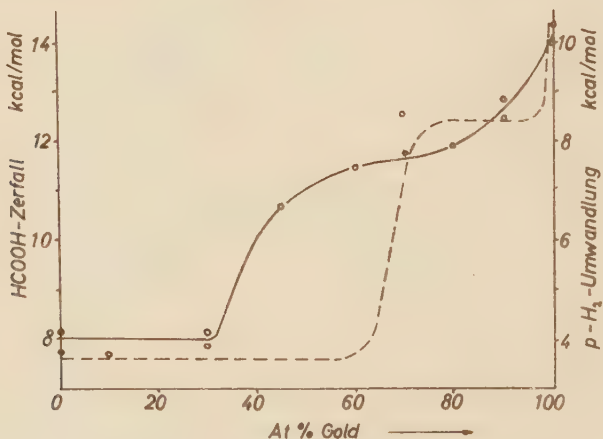


Abb. 14 HCOOH-Zerfall nach Eley und Luetic (—)
p-H₂-Umwandlung nach Couper und Eley (---)

Für die beiden Reaktionen zeichnen sich zwei Aktivitätsbereiche ab; in Richtung zunehmenden Goldgehalts zunächst wesentlich be-

stimmt durch das aktivere Palladium, nähern sich die Aktivierungsenergien nach einem scharfen Anstieg denen des weniger aktiven Golds. Der scharfe Sprung bei der Parawasserstoffumwandlung fällt mit der Goldkonzentration zusammen, bei der gerade die paramagnetische Suszeptibilität auf Null sinkt, d. h. bei der gerade alle d-Lücken des Palladiums gefüllt sind. Der Anstieg setzt für den Ameisensäurezerfall schon bei niedrigeren Goldkonzentrationen ein als für die Parawasserstoffumwandlung. Eley und Luetetic glauben diesen Befund auf Grund ihrer Annahme einer Zweizentrenadsorption der Ameisensäure durch einen höheren Bedarf an d-Lücken im Vergleich zur Parawasserstoffumwandlung erklären zu können.

Die erwartete Analogie zu diesen Ergebnissen im Falle des Methylformiatzerfalls konnte, wie Abb. 15 zeigt, insoferne nicht bestätigt werden, als sich durch die hohe Aktivierungsenergie für Palladium ein Minimum bei 70At% Palladium ausbildet. Da im System Gold/Platin ebenso wie im System Gold/Nickel eine starke Mischungslücke auftritt, mußte diese Möglichkeit auch im System Gold/Palladium erwogen werden. Die Röntgenanalyse der Legierungen

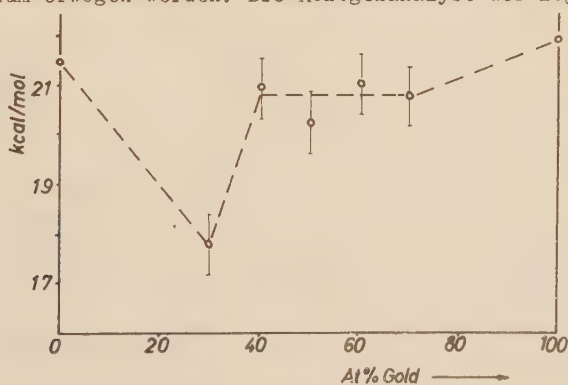


Abb. 15 HCOOCH_3 -Zerfall an Palladium/Gold

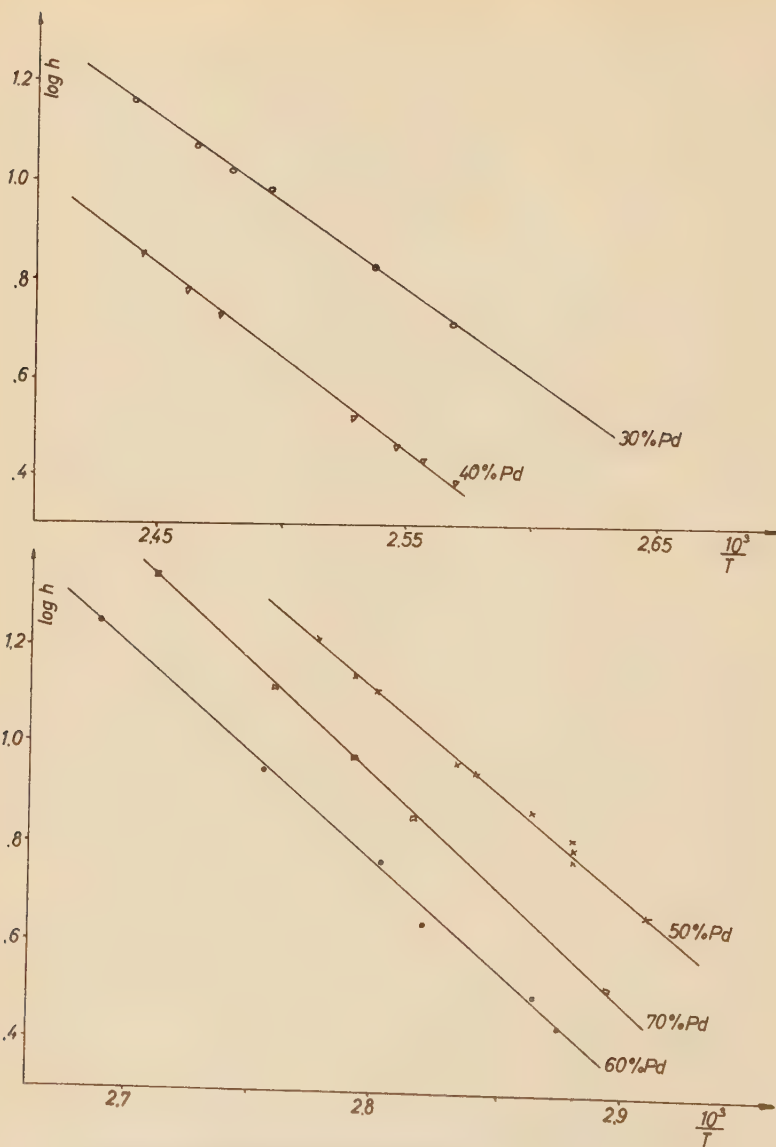


ABB. 16. Aktivierungsenergien für HCOOH an Pd/Au-Legierungen.

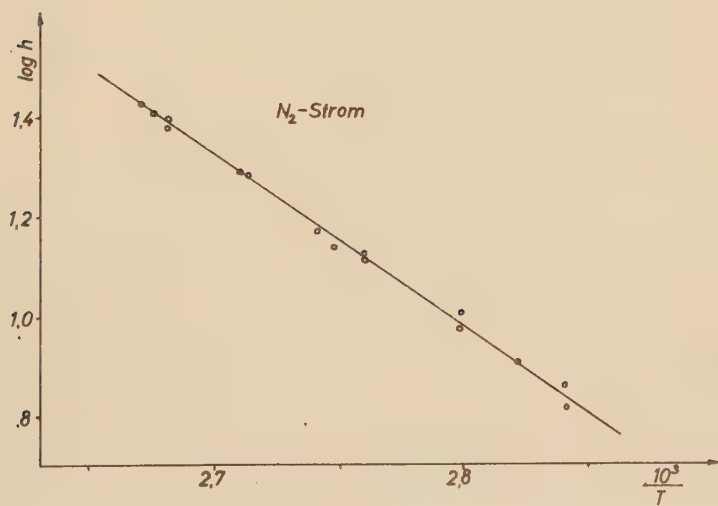
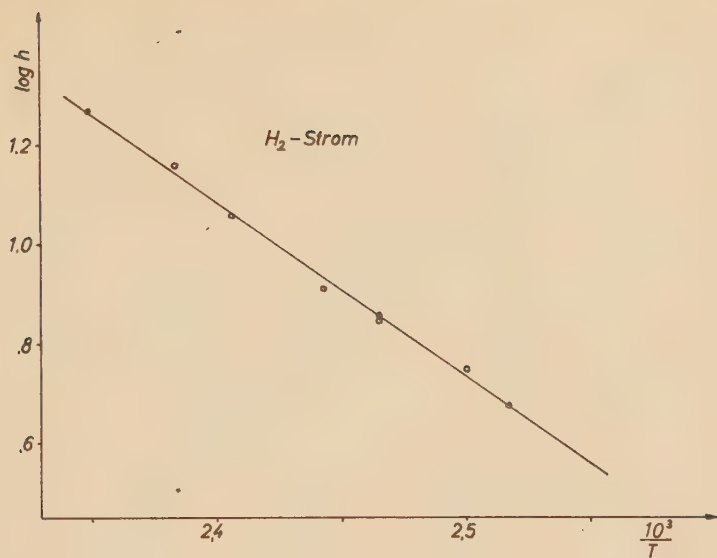


ABB.17. Aktivierungsenergie für $HCOOH$ an Palladium.

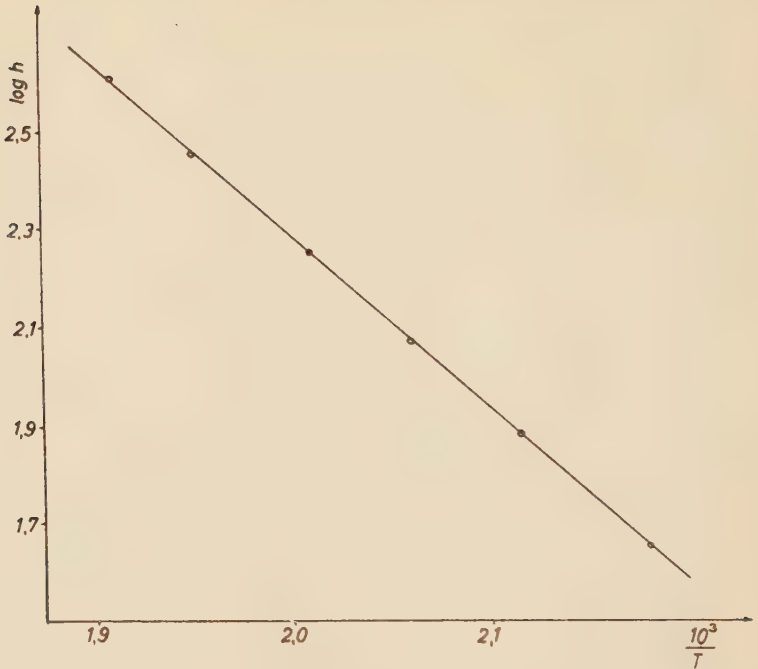


Abb. 18 Aktivierungsenergie für HCCOH an Gold

nach dem Pulververfahren konnte diese Vermutung jedoch nicht fundieren, bestätigte vielmehr den linearen Verlauf der Gitterkonstanten über den Legierungsbereich. Zur Klärung des unerwarteten Verlaufs der Aktivierungsenergie für den Methylformiatzerfall wurde nun parallel der Ameisensäurezerfall an der gleichen Legierungsreihe untersucht. Die im Stickstoffstrom gemessenen Wasserstoffkonzentrationen lieferten die Arrheniusgeraden der Abb. 16, 17, 18. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergien der Tabelle 7 von der Legierungszusammensetzung stellt Abb. 19 dar.

Tabelle 7

Aktivierungsenergien für HCOOH-Zerfall an Palladium/Gold

	q (kcal/mol)	T _{max}	P _s (Torr)
100%Pd	15.9	100	29
70%Pd + 30%Au	20.4	100	79
60%Pd + 40%Au	19.5	110	65
50%Pd + 50%Au	18.6	100	30
40%Pd + 60%Au	17.2	145	42
30%Pd + 70%Au	15.9	145	85
100%Au	15.1	250	53

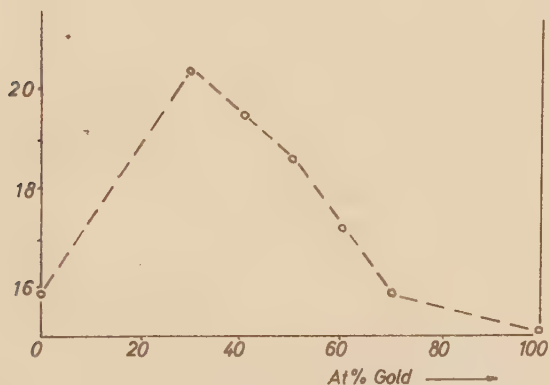


Abb. 19 Ameisensäurezerfall an Palladium/Gold

Der Wert der Aktivierungsenergie für reines Palladium von 15.9kcal stimmt gut mit dem von G.-M. SCHWAB und G. HOLZ (19) angegebenen Wert von 15.3kcal/mol überein. 15.1kcal/mol für reines Gold weichen zwar von den von denselben Autoren angegebenen 12.8kcal/mol ab, werden aber durch den Wert von 14.3kcal/mol von W. M. SACHTLER (13) bestätigt. Der Verlauf der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung weicht auch

hier mit seinem deutlich ausgeprägten Maximum bei etwa 70At% Palladium stark von den Ergebnissen von Eley und Luetic ab. Die Lage des Maximums im Falle des Ameisensäurezerfalls und des Minimums im Falle des Methylformiatzerfalls liegen bei derselben Goldkonzentration, wenn auch die genaue Lage der Extrema nicht bestimmt ist, da zwischen 70At% und 100At% Palladium keine Messungen vorliegen. Gleichzeitig findet man, wenn auch nicht von allen Autoren bestätigt, nach D. P. SMITH, Hydrogen in Metals, (39) ebenso wie beim System Palladium/Silber auch am System Palladium/Gold ein Maximum der Wasserstofflöslichkeit in der Umgebung von 70At% Palladium, das die Löslichkeit im reinen Palladium bis zum vierfachen Wert übersteigen kann.

A. COUPER und D. D. ELEY (28) fanden bei ihren Messungen der Parawasserstoffumwandlung an reinem Palladium eine starke Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Konzentration gelösten Wasserstoffs. Sie führten die Messungen, die zu der in Abb. 14 dargestellten Kurve führten, bei 1.2Torr Wasserstoff durch und fanden dabei für reines Palladium eine Aktivierungsenergie von 3.5kcal/mol. Eine Steigerung des Drucks auf 6.1Torr ergab auf Grund des neuen Lösungsgleichgewichts schon 6.5kcal/mol. Die Konzentration gelösten Wasserstoffs betrug dabei 8At%. Die Autoren nehmen an, daß sich der gesamte gelöste Wasserstoff in einer Oberflächenschicht konzentriert. Ein derartiger Skineffekt wird bei der auf Diffusion von Wasserstoff im Metall beruhenden Lösung im allgemeinen gefunden. 8At% Wasserstoff würden somit in den ersten 30 000 Atomlagen einer Konzentration von 64At% entsprechen. Durch diese hohe Oberflächenkonzentration wären alle der katalytischen Oberflächenreaktion zugänglichen d-Lücken aufgefüllt und

folglich der Anstieg der Aktivierungsenergie zu erwarten.

Den Zerfall der Ameisensäure am System Palladium/Silber untersuchten G. RIENÄCKER und H. MÜLLER (40). Sie fanden ein Maximum der Aktivierungsenergie zwischen 65 und 80At% Palladium, einem Bereich, in dem auch ein Maximum der Wasserstofflöslichkeit mit Sicherheit gefunden wurde (41). Für das System Palladium/Gold ist zwar ein Maximum der Wasserstofflöslichkeit auf Grund der völligen Analogie aller anderen physikalischen Eigenschaften zum System Palladium/Silber zu erwarten, experimentell aber bis heute nicht eindeutig bewiesen worden. Deshalb muß der folgende Versuch, den Verlauf der Aktivierungsenergien der Abb. 15 und 19 zu erklären, ein Deutungsversuch ohne experimentell eindeutige Fundierung bleiben. Die Umsätze beim Ameisensäurezerfall lieferten Wasserstoffpartialdrucke von maximal 1Torr. Die Existenz eines Maximums der Wasserstofflöslichkeit vorausgesetzt zeigt Abb. 19 einen den Ergebnissen Rienäckers an Palladium/Silberlegierungen völlig analogen Verlauf. Ungeklärt bleibt dann allerdings, warum nicht auch Couper und Eley sowie Eley und Luetic bei der Parawasserstoffumwandlung bzw. dem Ameisensäurezerfall ein Maximum der Aktivierungsenergie finden. Eine weitere Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Wasserstoffdruck konnte nicht gefunden werden. Denn die Messung der Kohlendioxydkonzentration im Wasserstoffstrom, also bei 760Torr Wasserstoff, lieferte an reinem Palladium mit 16.1kcal/mol (Abb. 17) die gleiche Aktivierungsenergie wie bei etwa 1Torr Wasserstoff. Bei den Reaktionstemperaturen liegt die Zusammensetzung des Systems Palladium/Wasserstoff in beiden Fällen im Bereich der α -Phase. Die Gleichheit der beiden Aktivierungsenergien läßt sich nur so erklären, daß schon bei 1Torr Wasserstoff Partialdruck die

der Oberflächenreaktion zugänglichen d-Lücken aufgefüllt sind.

Für den Verlauf der Aktivierungsenergien des Methylformiatzerfalls wird nun eine ähnliche Deutung wie im Falle der Ameisensäurezersetzung möglich. Der Wasserstoffpartialdruck aus dem sekundären Methanolzerfall betrug etwa 10^{-2} Torr. Wenn wie beim Ameisensäurezerfall 1 Torr Wasserstoff alle oberflächlich zugänglichen d-Lücken aufzufüllen in der Lage ist, sollte dies, wenn auch nicht bis zur Sättigung, bei 10^{-2} Torr ebenfalls in gewissem Umfange möglich sein, d. h. die Anzahl der der Reaktion zur elektronischen Wechselwirkung zur Verfügung stehenden d-Lücken wird zwar nicht Null, aber doch geringer als in völliger Abwesenheit von Wasserstoff und zwar abhängig von der Löslichkeit sein. Es ist also ein Gang der Aktivierungsenergie durch ein Extremum über die Lösung von Wasserstoff, der durch die Sekundärreaktion entsteht, zu erklären. Das Auftreten eines Minimums fordert allerdings einen Akzeptorschritt als geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang beim Methylformiatzerfall, während das Maximum bei der Ameisensäurereaktion deren bekannten Donatorcharakter bestätigt.

Eine Diskussion des eigentlichen Mechanismus der Zerfallsreaktion des Methylformiats kann in diesem Zusammenhang noch nicht gegeben werden, zumal die Deutung des Verlaufs der Aktivierungsenergien und damit auch die Vermutung eines geschwindigkeitsbestimmenden Akzeptorschritts aus den genannten Gründen nicht als absolut gesichert betrachtet werden können. Die Infrarotspektroskopie sollte diese Fragen zu klären in der Lage sein. Erst wenn der Mechanismus der Reaktion erkannt sein wird, wird sich auch endgültig entscheiden lassen, ob der Methylformiatzerfall als Testreaktion Verwendung finden kann. Da sich unter entsprechenden

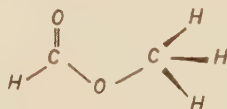
experimentellen Bedingungen eine einfach beobachtbare Primärreaktion zumindest im Falle der Metallkatalysatoren isolieren läßt, ist die Verwendbarkeit als Testreaktion wenigstens vom experimentellen Standpunkt aus möglich.

Auch ohne Kenntnis des eigentlichen Mechanismus der Reaktion ergeben sich auf Grund des Vergleichs der Produktverteilung des Methylformiatzerfalls mit der der Ameisensäurezersetzung interessante Folgerungen. W. M. SACHTLER (13, 14) hatte ebenfalls den Zerfall des Methylformiats untersucht. Er fand als Primärprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxyd entsprechend einer Primärreaktion



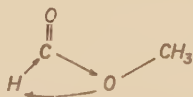
Sachtler glaubt darin eine Bindungsdissoziation der Form $\text{HCOO} - \text{CH}_3$ analog der Wasserstoffabspaltung bei der Dehydrierung der Ameisensäure und auch hier die Bildung eines oberflächlichen Formiats sehen zu müssen. Weiter betrachtet er diesen Befund als Widerlegung des Block - Kralschen Mechanismus der Wasserstoffabspaltung beim Ameisensäurezerfall, in Analogie zu dem bei der Methylformiatzersetzung nach Ansicht Sachtlers primär Methan entstehen müßte. Dem ist nun entgegenzuhalten, daß ein primärer Reaktionsschritt nach Gleichung (17) äußerst unwahrscheinlich sein muß, da erfahrungsgemäß bei dem Ablauf einer chemischen Reaktion die Wahrscheinlichkeit für die direkte Beanspruchung von mehr als einer Bindung innerhalb der reaktionsfähigen Molekel äußerst gering ist. Bei einem primären Zerfallsschritt, wie er nach Sachtler vorliegen soll, zerfällt die Methylformiatmolekel in vier Bruchstücke. Es müßten also gleichzeitig an drei Stellen im Molekül Elektronenverschiebungen stattfinden, die zu Bindungsdissoziationen führen kön-

nen. Nimmt man andererseits im Sinne der Formiatbildung eine völlige Abspaltung des Methylradikals im Adsorptionsschritt an, so ist nicht einzusehen, warum als Primärprodukte nicht auch Methan und Aethan auftreten sollten. Nach unseren Befunden der primären Methanolbildung erscheint es vielmehr möglich, daß die Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd als Primärprodukte durch einen experimentell nicht erfaßten sekundären Methanolzerfall zu Formaldehyd und Wasserstoff und die sich daran anschließende tertiäre Zersetzung des Formaldehyd vorgetäuscht wurde. Weiterhin erscheint Sachtlers Postulat des primären Auftretens von Methan, für den Fall, daß der Zerfall analog dem Block - Kral-schen Mechanismus des Ameisensäurezerfalls durch Gegeneinanderschwingen des Wasserstoffatoms und der Methylgruppe vor sich gehen sollte, nicht begründet. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe bilden nämlich die Ecken einer Tetraederbasisfläche, zeigen also in etwa folgender Form vom Brückensauerstoff weg:



Da die Methanabspaltung aus Verbindungen in Lösung so vor sich geht, daß sich ein viertes Wasserstoffatom der Basisfläche der drei Wasserstoffatome nähert und diese durch Umlappen in Richtung auf den Brückensauerstoff die - O - C - Bindung spalten, ist anzunehmen, daß die Methanabspaltung in der Gasphase oder bei einer Oberflächenreaktion ebenfalls über diesen Weg verläuft. Bei der Schwingung des Wasserstoffatoms gegen die Methylgruppe würde die Annäherung des vierten Wasserstoffatoms jedoch gerade von der energetisch ungünstigeren Seite des Brückensauerstoffs her erfol-

gen. Während also nach den Vorstellungen von BLOCK und KRAL eine Wasserstoffabspaltung aus der Ameisensäure durchaus möglich erscheint, ist für den Fall des Methylformiatzerfalls unter der Annahme des gleichen Schwingungsmechanismus die Bildung von Methan aus energetischen Gründen nicht zu erwarten, die Sachtler'sche Beweisführung für die Unmöglichkeit des Block - Kralschen Mechanismus des Ameisensäurezerfalls also offenbar nicht zulässig. Andererseits wird die primäre Methanolbildung beim Methylformiatzerfall nach eben diesem Mechanismus verständlich. Es könnte sich nämlich ein Dreiering folgender Form bilden:



der auf Grund der geringen Zahl von Gliedern starken Spannungen unterliegt und zur direkten Abspaltung von Methanol führen könnte. Die Pfeile in der Strukturformel deuten die notwendigen Elektronenverschiebungen an. Dieser Reaktionsschritt ist zumindest als wahrscheinlicher zu betrachten als die von Sachtler erwartete Methanbildung.

Die Analyse des Zerfalls der äthylsubstituierten Ameisensäure HCOOC_2H_5 an Nickel ergab in der 0-ten Ordnung eine Aktivierungsenergie von 15kcal/mol und die Reaktionsgleichung



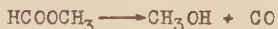
entsprechend einer primären Bildung von Aethanol und Kohlenmonoxyd in völliger Analogie zu den Ergebnissen des Methylformiatzerfalls. Ohne daß diese Ueberlegungen eine Aussage über den eigentlichen katalytischen Oberflächenmechanismus zulassen, liegt der Schluß nahe, daß zwar Methyl- und Aethylformiat nach dem gleichen

Mechanismus zerfallen, eine direkte Vergleichsmöglichkeit mit der Ameisensäurezersetzung und daraus gezogene Schlüsse jedoch zumindest fragwürdig erscheinen.

Diese Überlegungen sprechen ebensowenig gegen den von Sachtler geforderten Formiatmechanismus des Ameisensäurezerfalls wie sie den Block - Kralschen Mechanismus oder irgendeine andere Theorie der Ameisensäurezersetzung bestätigen können. Als Tatsache steht aber fest, daß es nicht möglich ist, wie Sachtler dies tut, mit Hilfe des Methylformiatzerfalls den Formiatmechanismus des Ameisensäurezerfalls zu beweisen und den Block - Kralschen Mechanismus zu widerlegen.

VI. Zusammenfassung:

Nach vorbereitenden Versuchen zur Bestimmung der günstigsten experimentellen Bedingungen ergab die Untersuchung des Methylformiatzerfalls an Metallkatalysatoren in einer mit einem Gaschromatographen kombinierten Strömungsanordnung die Primärreaktion



und ließ damit die Verwendbarkeit der Reaktion als Testreaktion vom experimentellen Standpunkt her als möglich erscheinen. Die gefundenen Aktivierungsenergien an den Metallen der Gruppen VIII A und I B wurden mit den Ergebnissen anderer Autoren über den Ameisensäurezerfall verglichen. Der Gang der Aktivierungsenergien an dem Legierungssystem Palladium/Gold ließ durch Vergleich mit der Ameisensäurezersetzung einen wesentlichen Einfluß sekundär gebildeten Wasserstoffs vermuten. Da jedoch das ternäre System Palladium/Gold/Wasserstoff hinsichtlich seiner Wasserstofflöslichkeit bis heute nicht eindeutig untersucht ist, kommt der Analogie im Gang der Aktivierungsenergien und der vermutlichen Wasserstofflöslichkeit nur erklärende Bedeutung zu. Die Gültigkeit dieser Deutung vorausgesetzt, muß für den Methylformiatzerfall ein Akzeptorschritt als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet werden. Der Mechanismus der Zerfallsreaktion konnte noch nicht ermittelt werden. Trotzdem lassen sich auf Grund der Produktverteilung bei Methyl- und Äthylformiatzerfall und der daraus zu folgernden Bindungsdissoziation die Argumente Sachtlers, der beim Vergleich der Ameisensäure- und Methylformiatzersetzung gleiche Mechanismen postuliert, widerlegen.

Literaturverzeichnis

- | | |
|---|---|
| 1 G.-M. Schwab & A. Karatzas | Z. Elektrochem. 50(1944)242 |
| 2 G.-M. Schwab & G. Petroustos | J. phys. Colloid. Chem. 54(1950)581 |
| 3 G. Rienäcker & H. Bremer | Z. anorg. allgem. Chem. 272, 126
(1953) |
| 4 G.-M. Schwab, G. Greger,
S. Krawczynski & M. Penzkofer | Z. phys. Chem. NF 15(1958)363 |
| 5 R. Suhrmann | Z. Elektrochem. 60(1956)804 |
| 6 R. Suhrmann | Z. Elektrochem. 56(1952)351 |
| 7 K. Hauffe | Adv. in Catalysis Vol. 9, 187
(NY 1957) |
| 8 D. A. Dowden | J. Chem. Soc. London 242(1950) |
| 9 D. D. Eley | Z. Elektrochem. 60(1956)797 |
| 10 J. Block & H. Kral | Z. Elektrochem. 63(1959)182 |
| 11 R. Suhrmann & G. Wedler | Z. Elektrochem. 60(1956)892 |
| 12 D. D. Eley & P. Luetic | Trans. Faraday Soc. 53(1957)1483 |
| 13 W. M. Sachtler | JCCP, erscheint in Adv. in
Catalysis |
| 14 J. Fahrenfort, L. L. van Reijen,
W. M. Sachtler | Z. Elektrochem. 64(1960)216 |
| 15 P. Sabatier & A. Mailhe | Comptes rendus de l'Academie
des Sciences C. v. 154. 51 |
| 16 R. J. Kokes, H. Tobin jun.
& P. H. Emmett | J. Amer. Chem. Soc. 77(1955)5860 |
| 17 W. K. Hall & P. H. Emmett | J. Amer. Chem. Soc. 79(1957)2091 |
| 18 P. H. Emmett | Adv. in Catalysis Vol. 9, 645
(NY 1957) |
| 19 G.-M. Schwab & G. Holz | Z. anorg. Chem. 252(1944)205 |
| 20 G.-M. Schwab & E. Schwab -
Agallidis | Ber. dtsh. chem. Ges. 76(1943)1228 |
| 21 G. Damköhler | Der Chemieingenieur Bd. III, 1, 472
herausgegeben von A. Eucken &
M. Jakob (AVG Leipzig 1937) |

- 22 L.S.Ettre & N.Brenner J.Chromatog.3(1960)524
- 23 A.Eucken Naturw.36(1949)48,74
- 24 E.Wicke Z.Elektrochem.53(1949)279
- 25 G.Rienäcker Z.Elektrochem.40(1934)487
- 26 K.Tamaru Trans.Faraday Soc.55(1959)824
- 27 G.-M.Schwab & G.Pesmatjoglu Z.phys.Colloid.Chem.52(1948)1046
- 28 A.Couper & D.D.Eley Disc.Faraday Soc.No.8(1950)172
- 29 N.F.Mott & H.Jones Properties of Metals and Alloys
Oxford Univ.Press,London 1936
- 30 L.Pauling Phys.Rev.54(1938)899
- 31 M.McD.Baker & G.J.Jenkins Adv. in Catalysis Vol.7,12
(NY 1955.)
- 32 H.Mundt Ann.Physik 1934,19(5),721
- 33 A.Sherman & H.Eyring J.Amer.Chem.Soc.54(1932)2661
- 34 A.Sieverts & W.Danz Z.phys.Chem.B 38(1937)61
- 35 G.Damköhler Der Chemieingenieur Bd.III,1,359
herausgegeben von A.Eucken &
M.Jakob(AVG Leipzig 1937)
- 36 R.Menold Chem.Ing.Techn.32(1960)801
- 37 Glasstone,Laidler,Eyring The Theorie of Rate Processes
McGraw Hill Book Company,Inc.
New York & London 1941
- 38 C.Kemball Proc.Roy.Soc.A214(1952)413
- 39 D.P.Smith Hydrogen in Metals
The Univ. of Chikago Press
(Chikago 1948)
- 40 G.Rienäcker in "Forschen und Wirken"(Fest-
schrift zur 150-Jahrfeier der
Humboldt-Universität zu Berlin)
Bd.II,Berlin 1960
- 41 A.Sieverts,E.Jurisch & Z.anorg.allgem.Chem.92(1915)329
A.Metz

Lebenslauf

Am 10. Juli 1935 wurde ich, Helmut Otto Knözinger, in Weilheim/Obb. als Sohn des Regierungsrats Dr. Otto Knözinger und seiner Ehefrau Christel, geb. Schwarz, geboren.

Nach der Versetzung meines Vaters nach München im Jahre 1939 besuchte ich dort ab September 1941 die 1. und 2. Klasse der Volksschule an der Haimhauserstraße. Die Grundschulausbildung beendete ich in Gedern/Hessen, wohin wir 1943 wegen der Bombenangriffe auf München verzogen. Kurz nach der Aufnahmeprüfung in die Oberschule Gedern im Sommer 1945 veränderten wir uns nach Friedberg/Hessen. Bis zum dritten Schuljahr besuchte ich dort das Gymnasium der Augustinerschule. Im Dezember 1947 konnten wir nach München zurückkehren, wo ich in das Wilhelmsgymnasium eintrat. Im Sommer 1953 legte ich an dieser Anstalt die Reifeprüfung ab.

Im WS 1953/54 begann ich mein Studium der Naturwissenschaften mit der Fachrichtung Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität in München, wo ich im SS 1956 die Diplomvorprüfung ablegte. Ab September 1957 fertigte ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität unter Leitung von Prof. Dr. Dr.h. G.-M. SCHWAB und Dr. J. BLOCK meine Diplomarbeit mit dem Thema "Der Stickoxydulzerfall an Titan-IV-oxydkatalysatoren - Ein Beitrag zur heterogenen Katalyse an halbleitenden Metalloxyden" an. Im Anschluß daran entstand die vorliegende Arbeit.

